

ФИЗИКА

УДК 538.955

*В. Я. Адельсон, Ю. С. Чернышев, В. В. Фролов***ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ ВОДЫ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ***

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Приводятся результаты исследования изменений свойств пористой керамики и бетона под воздействием циклического «замораживания—размораживания» методами ЯМР-релаксации. Измерения времени релаксации T_1 и T_2 были выполнены с насыщенными водой образцами в процессе 60 циклов замораживания методами спинного эха «КПМГ» (T_2) и «инверсии — восстановления равновесной ядерной намагниченности» (T_1). Результаты интерпретировались в предположении двухэкспоненциальной зависимости намагниченности от времени в процессе установления равновесного состояния. Установлена взаимосвязь периодических температурных воздействий с изменением количества пор и их связности. Для подтверждения предположения об отсутствии влияния парамагнитных ионов на процесс релаксации выполнен эксперимент с образцами, насыщенными дейтерированной водой. Библиогр. 9 назв. Ил. 8. Табл. 2.

Ключевые слова: ЯМР, релаксация, пористые среды.

*V. Ya. Adelson, Yu. S. Chernyshev, V. V. Frolov***NMR RELAXATION OF WATER IN BUILDING MATERIALS DURING THERMAL CYCLING**

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

This article presents the results of the study of changes in the properties of porous ceramics and concrete under the influence of “freeze—thaw cycles” produced by employment of nuclear magnetic relaxation. The measurements of nuclear magnetic relaxation times T_1 and T_2 were performed on saturated water samples with 60 cycles of freezing using spin echo methods “CPMG” (T_2) and “inversion — recovery of the equilibrium of nuclear magnetization” (T_1). The results are interpreted assuming the two-exponential dependence of the magnetization on the time in the process of establishing equilibrium. A relation between periodic temperature effects and the change in the number of pores and their connectivity was found. To confirm the assumption of

* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

the absence of the effect of the paramagnetic ions on the relaxation process, an experiment with samples saturated with heavy water was carried out. Refs 9. Figs 8. Tables 2.

Keywords: NMR, relaxation, porous media.

Введение. Циклические изменения температуры могут оказывать существенное влияние на состояние сооружений из бетона и изделий из керамики. При периодическом замораживании и размораживании содержащаяся в порах строительных материалов влага воздействует на структуру порового пространства, что отражается на прочностных характеристиках материалов и, в конечном итоге, может определить «время жизни» строения или изделия. Метод импульсного ЯМР на основе релаксационных и диффузионных характеристик позволяет исследовать не только состояние влаги в пористой среде, но и такие важные для практики свойства, как пористость, проницаемость, распределение пор по размерам [1, 2]. Данное исследование посвящено влиянию циклического замораживания насыщенных водой образцов пористой керамики и бетона на релаксационные характеристики ядерного магнитного резонанса. Актуальность работы заключается в возможности применения используемого метода для анализа морозостойкости строительных материалов.

В ходе исследования оценена скорость насыщения образцов дистиллированной водой, проведены измерения времени спин-спиновой и спин-решёточной релаксации протонов воды, насыщающей образцы, при их многократном замораживании и размораживании.

Аналогичные эксперименты проведены для ядер дейтерия при насыщении образцов дейтерированной водой.

Основной метод исследования — импульсный ЯМР, при котором под воздействием коротких импульсов переменного магнитного поля на частоте резонанса данного сорта ядер возбуждается прецессия ядерных моментов в постоянном магнитном поле, и далее изучаются её временные характеристики.

Эксперимент. Образцы керамики, разработанные для облицовки строительных сооружений, предоставлены кафедрой общей и строительной техники Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета и представляли собой цилиндры диаметром 19 мм и средней длиной 25 мм. Образцы насыщались водой или дейтерированной водой. Для сравнения были выполнены также эксперименты с образцами бетона и горной породы аналогичной формы, предоставленными кафедрой ядерно-физических методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета.

Процесс циклирования условий, в которых находились образцы, состоял в замораживании их в парах жидкого азота до температуры $-30 \div -40^\circ\text{C}$ и последующем оттаивании при комнатной температуре (рис. 1). Из сосуда Дьюара (1), содержащего жидкий азот, с помощью выпаривателя (2) пары азота поступали в термоизолированную камеру (3), в которую для охлаждения помещались исследуемые образцы. Контроль температуры в камере осуществлялся с помощью терморегулятора (4) ТРМ10 фирмы «ОВЕН», СПб. Мощность выпаривателя регулировалась с помощью делителя напряжения (5), напряжение на который поступало от лабораторного блока питания (6). В среднем время выдержки образцов при низкой температуре составляло около 30–40 мин.

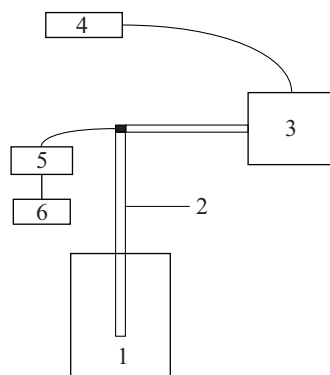


Рис. 1. Система охлаждения

После этого образцы размораживались в течение часа, и процедура повторялась. За всё время эксперимента образцы бетона и керамики, насыщенные дистиллированной водой, были заморожены и разморожены 60 раз, что может быть эквивалентно, по крайней мере, 30 годам в реальных условиях. Сопоставление выполнялось грубо, с расчётом, что за один зимний период возможна 1 температурная аномалия (заморозки или резкое потепление).

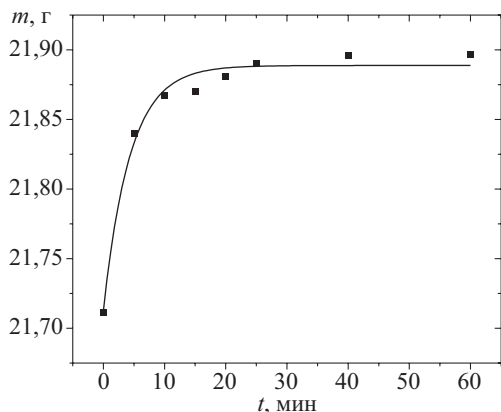


Рис. 2. Зависимость массы одного из образцов от времени насыщения водой

составляло менее 50 мкс. Это затрудняло правильное измерение начальной амплитуды сигнала прецессии после 90-градусного импульса при измерении T_1 стандартной последовательностью $180^\circ - \tau - 90^\circ$. В связи с чем импульсная программа измерения T_1 была модифицирована следующим образом: измерялась амплитуда сигнала эхо в последовательности $180^\circ - \tau - 90^\circ - \tau_0 - 180^\circ$, при условии $\tau_0 \simeq T_2^*$. Параметры импульсной последовательности при измерении времени спин-решёточной релаксации: количество интервалов — 30, начальное значение интервала $\tau = 400$ мкс, коэффициент умножения интервала — 1,43, частота ЯМР-резонанса — 88,98 МГц.

Для исследования процесса спин-спиновой релаксации использовалась стандартная импульсная последовательность когерентных импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ \dots$, что позволило избежать влияния процессов самодиффузии в условиях больших неоднородностей поля в образце с ферромагнитными примесями [3]. При измерении времени спин-спиновой релаксации: количество импульсов в серии — 50, интервал между первым и вторым импульсами $C_1 = 400$ мкс. Измерения проводились на ЯМР-установке фирмы BRUKER SXP(2-100) с модифицированной системой управления и сбора данных фирмы «Техприбор», СПб.

Время спин-спиновой и спин-решёточной релаксации измерялось после каждых 10 циклов заморозки. Проведены 6 серий измерений. На рис. 3 представлены примеры экспериментальных зависимостей амплитуд сигналов от времени. Анализ экспериментальных данных показал, что каждая релаксационная кривая в первом приближении хорошо аппроксимируется двухэкспоненциальной функцией

$$A(\tau) = A_0 + A_a e^{-\frac{\tau}{T_a}} + A_b e^{-\frac{\tau}{T_b}}, \quad (1)$$

где T_a и T_b соответствуют длинной и короткой компонентам релаксационных процессов; A_0 — положение нулевой линии. Аппроксимирование большим количеством экспонент,

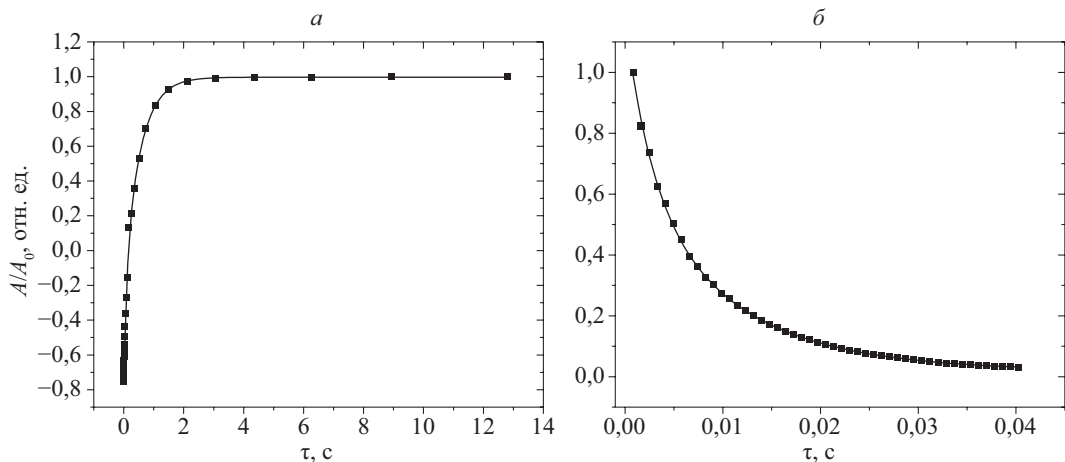


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала эхо от интервала τ в последовательности $180^\circ-\tau-90^\circ-\tau_0-180^\circ$ (а); от времени в серии КПМГ (б)

по-видимому, является более информативным, однако сопряжено с существенным увеличением требований к отношению сигнал/шум и, соответственно, времени измерения. В пределах работы аппроксимация большим количеством экспонент не производилась.

Исходя из формулы (1), можно вычислить относительное содержание длинной и короткой компонент, пропорциональное количеству влаги с соответствующими параметрами.

В ряде работ [4–6] показано, что двухэкспоненциальный характер релаксации отражает приближённую структуру порового пространства, состоящую из микро- и макропор. Скорость релаксации $R_{a,b} = 1/T_{a,b}$ в каждом объёме поры определяется эффективностью релаксации ρ в поверхностном слое и отношением поверхности поры к её объёму s/V : $R = \rho(s/V)$. Таким образом, по относительному содержанию компонент релаксации можно судить о соотношении количества макро- и микропор в образце.

Рассмотрим результаты измерений для образца под номером 1 (керамика). Данные после первых и последних 10 заморозок представлены в табл. 1. Графики изменения компонент времени спин-спиновой и спин-решёточной релаксации в зависимости от номера серии заморозки представлены на рис. 4.

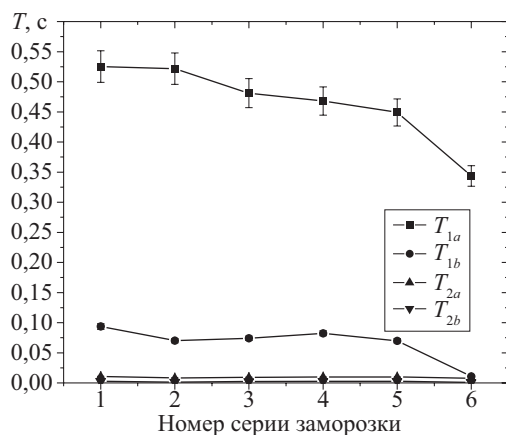


Рис. 4. Зависимость компонент времени релаксации от заморозки для образца керамики № 1

Зависимость содержания компонент времени спин-решёточной релаксации представлена на рис. 5. Результаты показывают, что в процессе циклического замораживания изменялась структура образца: увеличивалось количество крупных пор с уменьшением количества мелких [7], т. е. уменьшалась прочность образца. На графике видно, что процесс носит прогрессирующий характер. Отметим также, что, как следует

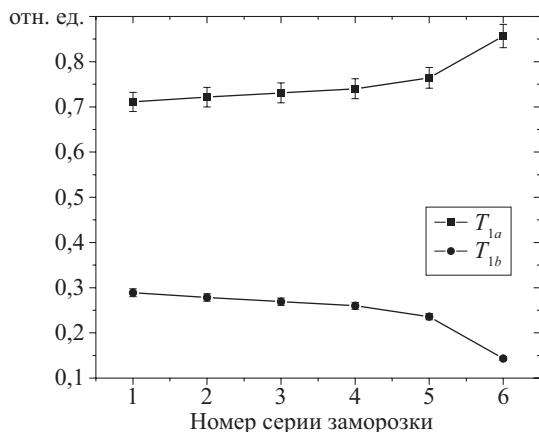


Рис. 5. Зависимость относительного содержания компонент спин-решёточной релаксации от заморозки для образца керамики № 1

из таблицы, время релаксации $T_{2a,b}$ и его относительное содержание мало меняются в процессе эксперимента и, по-видимому, менее связаны с размером пор.

Таблица 1

Значения длинной и короткой компонент релаксационного процесса и их относительное содержание для образца керамики № 1

Серия	Время	Короткая компонента, мс	Длинная компонента, мс	Относительное содержание длинной компоненты, %
1	T_1	94 ± 12	525 ± 20	71
	T_2	$3,0 \pm 0,5$	11 ± 2	55
6	T_1	11 ± 2	344 ± 15	86
	T_2	$1,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,4$	57

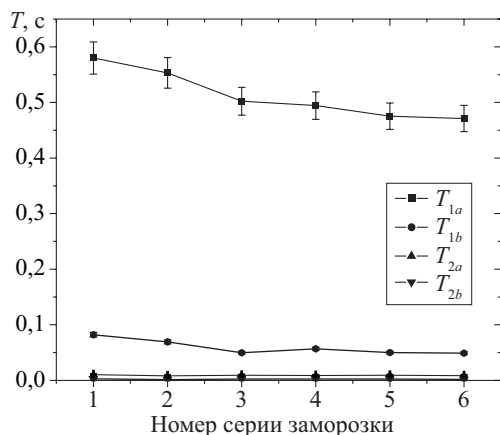


Рис. 6. Зависимость компонент времени релаксации от заморозки для образца керамики № 2

Для выяснения степени влияния возможных парамагнитных центров на поверхности пор на релаксацию протонов воды [8] проведён дополнительный эксперимент, в котором в качестве влаги использовалась тяжёловодородная вода. Образцы керамики были высушены в сушильном аппарате, насыщены дейтерированной водой и далее

Аналогичные данные для образца 2 из того же материала для проверки повторяемости эксперимента представлены на рис. 6 и 7. На графиках видно, что для образца 2 подтверждаются данные измерений в пределах погрешности, т. е. он аналогично первому разрушается.

Для образца бетона (рис. 8, а), керна известняка, полученного бурением нефтеносной скважины, (рис. 8, б) содержание компонент спин-решёточной релаксации практически не зависит от условий заморозки. Это говорит об отсутствии структурных изменений и о том, что такое количество перепадов температуры не влияет на пористость, что вполне естественно, по крайней мере, для образца природного материала.

Рис. 7. Зависимость относительного содержания компонент спин-решёточной релаксации от заморозки для образца керамики № 2

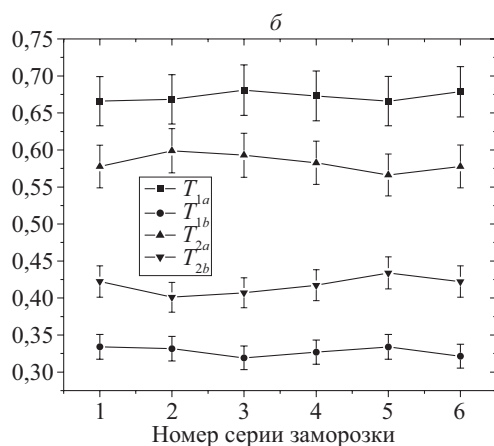
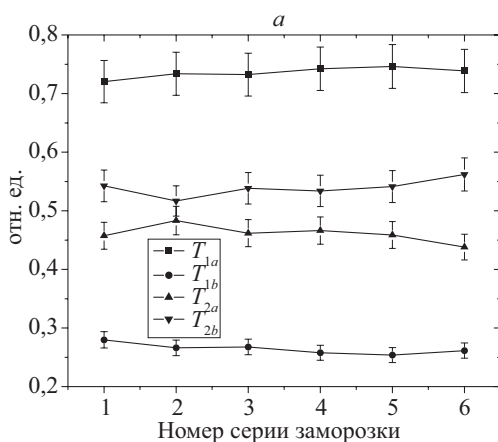
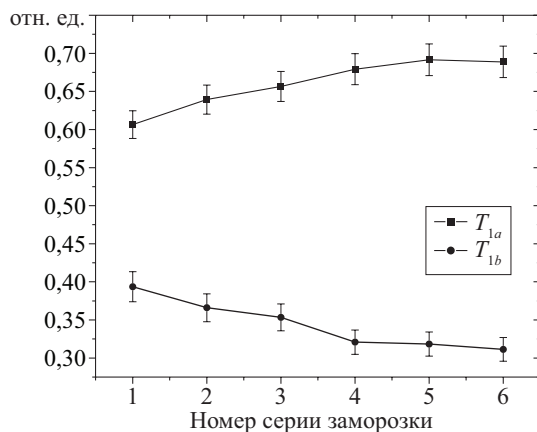


Рис. 8. Зависимость относительного содержания компонент релаксации от заморозки для образцов бетона (а) и горной породы (б)

Таблица 2

Значения времени релаксации и отношения времени релаксации T_1/T_2 для образцов керамики при насыщении дистиллированной и тяжеловодородной водой

№ образца	T_1 , мс	T_2 , мс	T_1/T_2 (H ₂ O)	T_1/T_2 (D ₂ O)
1	270 ± 30	$6,0 \pm 0,5$	43	47
2	260 ± 30	$5,0 \pm 0,5$	52	58

проводилось измерение времени спин-спиновой и спин-решёточной релаксации ядер дейтерия. Из-за плохого отношения сигнал/шум в данной серии измерений не удалось выполнить аппроксимацию функцией, содержащей больше, чем одну экспоненту.

Полученные значения времени релаксации для образцов, насыщенных дейтерированной водой, и отношение T_1/T_2 для образцов керамики, насыщенных дистиллированной (длинная компонента) и тяжеловодородной водой, представлены в табл. 2.

Сходное отношение T_1/T_2 для тяжёлой и лёгкой воды позволяет предположить, что релаксационная эффективность в поровом пространстве в основном определяется релаксацией на поверхности пор и влияние парамагнитных центров незначительно [9].

Закключение. В ходе работы исследовано влияние циклического замораживания насыщенных водой пористых образцов на релаксационные характеристики ЯМР. По результатам эксперимента выявлен ряд зависимостей, которые несут в себе следующую информацию:

— зависимость времени спин-решёточной релаксации от цикла заморозки позволила предположить, что в ходе эксперимента изменилась связность пор;

— изменение относительного содержания компонент показало, что количество крупных пор возросло, что говорит об изменении структуры образца в ходе 60 циклов изменения температур;

— эксперимент, проведённый при насыщении образцов дейтерированной водой, показал, что на поверхности пор сосредоточено малое количество парамагнитных центров и они слабо сказываются на релаксации.

Литература

1. Манк В. В., Лебовка Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988.
2. Callaghan P. T. Translation dynamics and magnetic resonance. Oxford, 2011. 568 p.
3. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / под ред. В. И. Чижики. СПб.: СПбГУ, 2009. 700 с.
4. Orazio F., Tarczón J., Halperin W., Eguchi K., Mizusaki T. Application of nuclear magnetic resonance pore structure analysis to porous silica glass // *Ann. Phys.* 1989. Vol. 65, N 2. P. 742–751.
5. Brownstein K., Terr C. Importance of classical diffusion in NMR-studies of water in biological cells // *Phys. Rev. (A)*. 1979. Vol. 19. P. 2446–2453.
6. Halperin W., Orazio F., Bhattacharia F., Tarczón J. Molecular dynamics in restricted geometries // Wiley Interscience Publications. New York, 1989. P. 311–350.
7. Захарченко Т. А. Ядерная магнитная релаксация жидкостей в пористых средах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1984. 72 с.
8. Чижик В. И., Чернышев Ю. С., Новиков С. Е., Михайлов В. И. К вопросу об анализе коллекторских свойств горных пород методом ЯМР // *Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Физика, химия*. 1987. Вып. 4 (№ 25). С. 68–70.
9. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация: учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 388 с.

References

1. Mank V. V., Lebovka N. I. *Spektroskopiia iadernogo magnitnogo rezonansa vody v geterogennykh sistemakh* [Spectroscopy of a nuclear magnetic resonance of water in heterogeneous systems]. Kiev, Naukova dumka, 1988. (In Russian)
2. Callaghan P. T. Translation dynamics and magnetic resonance. Oxford, 2011. 568 p.
3. *Kvantovaya radiofizika: magnitnyi rezonans i ego prilozheniia* [Quantum radiophysics: magnetic resonance and its applications]. Ed. by V. I. Chizhik. St. Petersburg, SPbSU Publ., 2009. 700 p. (In Russian)
4. Orazio F., Tarczón J., Halperin W., Eguchi K., Mizusaki T. Application of nuclear magnetic resonance pore structure analysis to porous silica glass. *Ann. Phys.*, 1989, vol. 65, no 2, pp. 742–751.
5. Brownstein K., Terr C. Importance of classical diffusion in NMR-studies of water in biological cells. *Phys. Rev. (A)*, 1979, vol. 19, pp. 2446–2453.
6. Halperin W., Orazio F., Bhattacharia F., Tarczón J. Molecular dynamics in restricted geometries. Wiley Interscience Publications. New York, 1989, pp. 311–350.
7. Zakharchenko T. A. *Iadernaia magnitnaia relaksatsiia zhidkostei v poristyykh sredakh* [Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous environments]. Kazan', Kazan Univ. Publ., 1984. 72 p. (In Russian)
8. Chizhik V. I., Chernyshev Yu. S., Novikov S. E., Mikhailov V. I. K voprosu ob analize kolektorskiikh svoystv gornyykh porod metodom IaMR [To a question of the analysis of collection properties of rocks by nuclear magnetic resonance method]. *Vestnik of Leningrad University. Series: Physics, Chemistry*, 1987, iss. 4 (25), pp. 68–70. (In Russian)

9. Chizhik V. I. *Iadernaia magnitnaia relaksatsiia* [*Nuclear magnetic relaxation. Textbook*]. St. Petersburg, SPbSU Publ., 2004. 388 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

Контактная информация

Адельсон Вероника Яковлевна — студентка; e-mail: adelson_v@outlook.com

Чернышев Юрий Сергеевич — старший преподаватель; e-mail: cherni@nmr.phys.spbu.ru

Фролов Вячеслав Вячеславович — кандидат физико-математических наук, доцент;

e-mail: vfrolovv@bk.ru

Adelson Veronica Yakovlevna — student; e-mail: adelson_v@outlook.com

Chernyshev Yuri Sergeevich — Senior Lecturer; e-mail: cherni@nmr.phys.spbu.ru

Frolov Vyacheslav Vyacheslavovich — PhD, Associate Professor; e-mail: vfrolovv@bk.ru